

BEST AVAILABLE COPY

(51)

Int. Cl.:

C 08 f, 7/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b4, 7/06

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2131 623

Aktenzeichen: P 21 31 623.4

Anmeldetag: 25. Juni 1971

Offenlegungstag: 30. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 26. Juni 1970

(33)

Land: Frankreich

(31)

Aktenzeichen: 7023800

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Polymerisation vinylischer Monomere, insbesondere von Styrol, mittels radikalischer Katalysatoren

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Societe Nationale des Petroles d' Aquitaine, Coubevoie (Frankreich)

Vertreter gem. § 16 PatG: Lewinsky, D., Dipl.-Ing. Dipl.-oec. publ., Patentanwalt, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Vio, Lino, Mazeres-Lezons (Frankreich)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

ORIGINAL IN

ORIGINAL INSPECTED

12.71 109 853/1752

9/80

Dipl.-Ing. Dipl.-oec. publ.
DIETRICH LEWINSKY
PATENTANWALT
8 München 21 - Gothardstr. 81
Telefon 56 17 42

2131623
10/511172
DT04 Rec'd PCT/PTO 13 OCT 2004

25.6.1971
6629-I/He.

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, F-92 Courbevoie,
Tour Aquitaine (Frankreich)

"Verfahren zur Polymerisation vinylischer Monomere, insbesondere von Styrol, mittels radikalischer Katalysatoren"

Priorität aus der französischen Patentanmeldung
Nr. 70 23800 vom 26. Juni 1970

Die Erfindung betrifft die Polymerisation polymerisierbarer Monomere durch radikalische Katalyse, insbesondere die vinylischer Monomere mit Hilfe radikalischer Katalysatoren. Die Erfindung erstreckt sich hierbei vorzugsweise auf die Polymerisation von monomeren Vinylaromaten wie Styrol.

Es ist bekannt, vinylaromatische Monomere wie Styrol in Masse oder auch in wässriger Suspension durch thermische oder katalytische Polymerisation zu polymerisieren. Man erhält dabei Polymere mit Molgewichten und Restgehalten an Monomeren, die von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Dauer und Konzentration des oder der Katalysatoren abhängen.

Die Polystyrole, die merkliche Mengen an Restmonomeren und/oder Polymeren mit niedrigem Molgewicht enthalten, haben

- 2 -

109853/1752

im allgemeinen ungünstige mechanische Eigenschaften. Darüber hinaus bleiben ihnen bestimmte Anwendungsgebiete verschlossen: So können Polystyrole mit einem zu hohen Gehalt an Restmonomeren nicht in der Nahrungsmittelindustrie verwendet werden. Es ist indessen auf bekannte Weise möglich, den Restgehalt an Monomeren zu senken, z.B. durch Entgasen am Ende der Polymerisation; aber dieses Verfahren erfordert eine besondere, häufig kostspielige Vorrichtung.

Es ist also erforderlich, die Polymerisationsbedingungen so festzulegen, daß der Restgehalt an Monomeren so niedrig wie möglich liegt. Die bekannten Techniken indessen erlauben es besonders bei der Massepolymerisation von Styrol nicht, zu dem gewünschten Ergebnis in einer für ein technisches Verfahren annehmbaren Zeit zu gelangen. Im allgemeinen führt man die Polymerisation von Styrol in Masse durch thermische Polymerisation bei Temperaturen über 150°C zu Ende, während es wünschenswert wäre, thermische und katalytische Polymerisation zu kombinieren, um so die Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhöhen und den Restgehalt an Monomeren zu vermindern. Die gewöhnlich verwendeten Katalysatoren haben aber bei 150°C zu kurze Halbwertszeiten, um bei Temperaturen von 150°C und höher eingesetzt zu werden. Man muß also zur Zeit die Massepolymerisation von Styrol allein durch thermische Polymerisation zu Ende führen, was immer Nachteile mit sich bringt. Wenn man nämlich die Polymerisation in einer für ein technisches Verfahren annehmbaren Zeit beendet, ist der Restgehalt an Monomeren für zahlreiche Anwendungsgebiete von Polystyrol noch zu hoch. Wenn man die thermische Polymerisation länger ausdehnt, um so Polymere mit einem niedrigen Restgehalt an Monomeren zu erhalten, bekommt man trotzdem Polystyrole, deren mechanische Eigenschaften relativ ungünstig sind, denn das Verweilen des Polymeren bei hohen Temperaturen über eine zu lange Zeit bewirkt eine Zersetzung des Produktes.

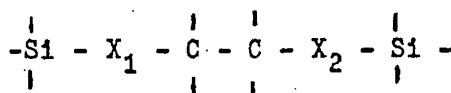
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das diese Nachteile vermeiden läßt und durch Kombination von thermischer und katalytischer Polymerisation Polymere herzustellen erlaubt, die nur noch einen geringen Restgehalt an Monomeren haben, und das in einer Zeit, die für ein technisches Verfahren annehmbar ist.

Dies gelingt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dadurch, daß polymerisierbare Monomere wie Vinylverbindungen, vorzugsweise vinylaromatische Verbindungen, durch radikalische Katalyse mit radikalischen Katalysatoren polymerisiert werden, die eine höhere Stabilität haben als die bisher bekannten Katalysatoren. Die Erfindung betrifft auch die Durchführung wenigstens eines Teiles der Polymerisation mit solchen Katalysatoren bei relativ hohen Temperaturen, im allgemeinen über 140°C.

Das Verfahren ist besonders für die Polymerisation und die Copolymerisation von Styrol anwendbar. Man kann z.B. Styrol mit folgenden Monomeren copolymerisieren: Acrylnitril, Methacrylnitril, Alkylacrylate und -methacrylate, Alkylstyrol, Vinylchlorid und Butadien. Das Styrol kann auch in gelöstem Zustand ein kautschuuartiges Polymeres enthalten, wie die Polymeren und Copolymeren von Butadien und Isopren.

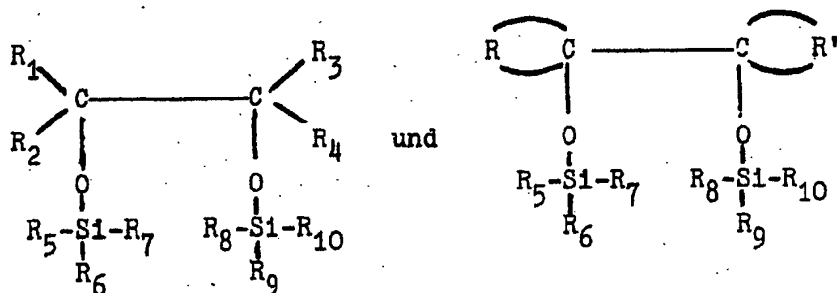
Zu den vinylaromatischen Verbindungen, die man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren kann, gehören z.B. Alkylstyrole, Vinylnaphtalin und die Chlor- und Bromstyrole.

Die Katalysatoren mit höherer Stabilität, die man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgende Gruppe enthalten:



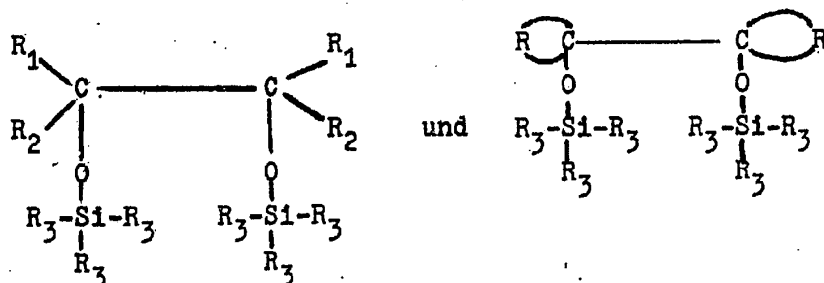
in der X_1 und X_2 zweiwertige Metalloid-Atome wie Sauerstoff oder Schwefel oder ein dreiwertiges substituiertes Atom wie Stickstoff sind.

Es werden Katalysatoren bevorzugt, bei denen X_1 und X_2 gleich sind und je ein Sauerstoffatom darstellen, ganz besonders solche, die folgenden Formeln entsprechen:



in denen $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} irgendwelche einwertige organische Gruppen oder Wasserstoff sind, während R und R' irgendwelche zweiwertige organische Gruppen sind. Diese organischen Gruppen sind die in den Katalysatoren am meisten verwendeten aromatischen, aliphatischen oder arylaliphatischen Gruppen.

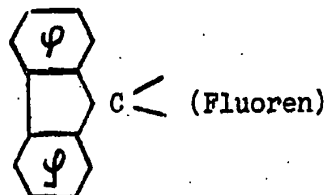
In den meisten Fällen können die technisch verwertbaren Katalysatoren einfacher durch die beiden folgenden Formeln dargestellt werden:



in denen R_1, R_2 und R_3 z.B. Alkylgruppen wie CH_3 oder Arylgruppen wie C_6H_5 sein können, oder $CH_3-O-C_6H_4$, $N \equiv C-C_6H_4$, $CH_3-C_6H_4$.

109853/1752

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ oder auch Wasserstoffatome, während die Gruppe R C z.B. folgender Formel entsprechen kann:



Die Katalysatormenge in Bezug auf das Monomere hängt von der gewünschten Polymerisationsgeschwindigkeit ab; sie beträgt im allgemeinen zwischen 10^{-4} und 10^{-2} aktive Gruppen pro Mol Monomeres. In Gewicht ausgedrückt kann der Gehalt an Katalysatoren zwischen 0,01 und 1%, meist zwischen 0,02 und 0,4% liegen.

Die Katalysatoren gemäß der Erfindung können allein oder in Kombination mit anderen Katalysatoren verwendet werden, besonders mit solchen, die bei Temperaturen aktiv sind, die deutlich unter 140°C liegen. Als Beispiele für solche Katalysatoren kann man nennen: t-Butyl-perbenzoat, t-Butyl-peracetat, Di-t-butyl-peroxid, Dicumylperoxid, t-Butyl-perisononat und Benzoylperoxid.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zur Massepolymerisation und zur Polymerisation in wässriger Suspension von vinylaromatischen Monomeren eingesetzt werden, vor allem für die Polymerisation und die gefropfte oder nicht gefropfte Copolymerisation von Styrol.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung polymerisiert man Styrol in Masse, gegebenenfalls in Gegenwart anderer Monomere, wie Acrylnitril und/oder in Gegenwart eines kautschukartigen Polymeren wie Polybutadien.

Man kann z.B. Styrol in einem oder mehreren geschlossenen Reaktoren, die parallel oder in Serie geschaltet und mit einem Rührer, einem Doppelmantel und gegebenenfalls mit einem Kondensator ausgerüstet sind, erhitzen, bis man ein Vorpolymerisat erhält, das in Form einer viskosen Flüssigkeit vorliegt, wobei der Umsatz im allgemeinen zwischen 25 und 65% liegt. Die Temperatur der Vorpolymerisation liegt meist zwischen 80 und 120°C, vorzugsweise zwischen 100 und 115°C. Man kann dann das erhaltene Vorpolymerisat in dünne metallische Reaktoren überführen, die ein relativ geringes Volumen haben, und die Polymerisation in einem geheizten Ofen zu Ende führen. Man kann auch das Vorpolymerisat in den oberen Teil eines senkrechten Turmes einführen, der auf eine von oben nach unten ansteigende Temperatur geheizt wird. Wenn die Polymerisation in einem Ofen beendet ist, kann man ihn auf einer konstanten Temperatur zwischen 140 und 250°C halten, aber man kann auch die Temperatur allmählich von etwa 140°C auf 180°C und höher steigern.

Im Falle der Polymerisation in einem Turm liegt die Temperatur im oberen Teil der Kolonne im allgemeinen zwischen 100 und 150°C und steigt im unteren Teil der Kolonne auf etwa 180 bis 250°C.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können ebenso wie weitere Hilfsmittel wie Antioxidantien sowohl während der Vorpolymerisation als auch in der zweiten Stufe der Polymerisation zugesetzt werden.

Man kann die Massepolymerisation auch ohne Vorpolymerisation durchführen und die Reaktoren sofort auf Temperaturen zwischen 140 und 250°C, vorzugsweise zwischen 170 und 220°C bringen.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung

kann man Styrol in wässriger Suspension polymerisieren oder copolymerisieren. Man suspendiert z.B. Styrol in Wasser, das eines oder mehrerer Suspensionsmittel enthält, wie Calciumphosphat, Polyvinylalkohol, Stärke, Zellulosederivate, Sulfonate, Sulfosuccinate oder andere, gibt dann die neuen erfindungsgemäßen Katalysatoren hinzu, im allgemeinen in Kombination mit anderen Katalysatoren, die bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C aktiv sind. Zu solchen Katalysatoren gehören z.B. Benzoylperoxid, t-Butylperbenzoat, t-Butylperacetat, Dicumylperoxid und t-Butylperoxid. Man heizt die Suspension von etwa 50°C auf die Temperatur, bei der die Polymerisation beginnt, d.h. auf etwa 80 bis 120°C, je nach Art der verwendeten Katalysatoren. Dieser Temperaturanstieg kann 30 bis 90 Minuten dauern. Nach Einsetzen der Polymerisation steigert man die Temperatur in 2,5 bis 4 Stunden weiter, entweder kontinuierlich oder stufenweise, und beendet die Polymerisation in 30 Minuten bis 4 Stunden, während welcher Zeit man die Temperatur konstant zwischen 130 und 160°C hält.

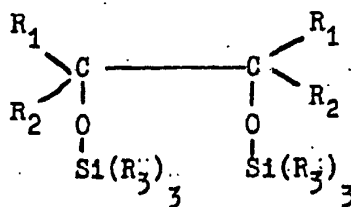
Man kann auch die zuvor beschriebenen Verfahren kombinieren und mit einer Massepolymerisation unter Rühren beginnen und mit einer Suspensionspolymerisation enden. Es ist übrigens erforderlich, mit einer Massepolymerisation zu beginnen, wenn man Styrol in Gegenwart eines Polymeren wie Polybutadien polymerisiert, wenn man befriedigende Produkte erhalten will.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1

Man löst in 100 Gewichtsteilen Styrol 0,3 Teile eines Katalysators der Formel:

- 8 -



in der R_1 und $R_2 = C_6H_5$ und $R_3 = CH_3$ sind.

Der Reaktor wird gespült und dann in 7 Stunden auf $106^\circ C$ erhitzt. Danach steigert man die Temperatur auf $200^\circ C$ und hält sie hier über 7 Stunden. Das erhaltene Polystyrol hat einen Restgehalt von 1% Monomerem.

Man wiederholt diese Massepolymerisation unter den gleichen Bedingungen, aber dieses Mal ohne Katalysator: der Gehalt an restlichen Monomerem im Polystyrol liegt bei 2%.

Beispiel 2

Man löst in 100 Teilen Styrol 0,3 Teile des Katalysators vom Beispiel 1, erhitzt in 7 Stunden auf $100^\circ C$, dann in 7 Stunden auf $185^\circ C$. Das erhaltene Polystyrol hat einen Restgehalt an Monomerem von 0,9 %.

Man wiederholt dann die Massepolymerisation ohne Katalysator: der Monomer-Gehalt in dem erhaltenen Polystyrol beträgt 2,4%.

Beispiel 3

Man löst in 100 Teilen Styrol 0,3 Teile des Katalysators vom Beispiel 1 und heizt den Reaktor in 7 Stunden auf $106^\circ C$. Dann beendet man die Polymerisation in 7 Stunden bei $215^\circ C$. Das erhaltene Polystyrol hat einen Restgehalt an Monomerem von 0,65%.

Man wiederholt den Versuch ohne Katalysator: der Gehalt an Monomerem im erhaltenen Polystyrol liegt hier bei 1,3%.

- 9 -

109853/1752

ORIGINAL 10/10/80

Beispiel 4

Man löst in 100 Teilen Styrol 0,3 Teile des Katalysators vom Beispiel 1, heizt den Reaktor in 7 Stunden auf 106°C und in weiteren 7 Stunden auf 160°C. Der Gehalt an Monomerem in dem erhaltenen Polystyrol beträgt 2%, in einem gleichen Versuch ohne Katalysator 4,3%.

Beispiel 5

Man löst in 100 Teilen Styrol 0,3 Teile des Katalysators vom Beispiel 1, erhitzt den Reaktor in 7 Stunden auf 106°C und beendet die Polymerisation in 7 Stunden bei 150°C. Der Gehalt an Monomerem im erhaltenen Polystyrol liegt bei 4%. Der gleiche Versuch ohne Katalysator liefert ein Polystyrol mit einem Gehalt an Monomerem von 6,5%.

Beispiel 6

Man löst in 100 Teilen Styrol 0,3 Teile des Katalysators vom Beispiel 1, spült den Reaktor mit Stickstoff und vorpolymerisiert 7 Stunden bei 106°C. Man heizt in 45 Minuten auf 140°C und dann um 12° pro Stunde bis auf 230°C. Der Restgehalt an Monomerem im erhaltenen Polystyrol beträgt 0,4%, während er bei einem gleichen Versuch ohne Katalysator bei 1,7% liegt.

Beispiel 7

Man löst in 100 Teilen Styrol 0,3 Teile des Katalysators vom Beispiel 1, spült den Reaktor und vorpolymerisiert 7 Stunden bei 106°C. Man heizt dann in 45 Minuten auf 140°C, hält diese Temperatur 45 Minuten und heizt dann um 18° pro Stunde bis auf 230°C. Das erhaltene Polystyrol enthält noch 0,7% an Monomerem.

Bei einem gleichen Versuch ohne Katalysator beträgt dieser Restgehalt 2%.

Beispiel 8

In einem Vorpolymerisationsreaktor, der einen wirksamen Rührer hat, bringt man 120 Liter Styrol und vorpolymerisiert bei 106°C und einer mittleren Verweilzeit von 12 Stunden. Der Umsatz wird auf etwa 35 % eingestellt, und dann zieht man kontinuierlich 10 kg pro Stunde des Vorpolymerisats ab und führt dieses in eine Polymerisationskolonne ein, wobei man zusätzlich 0,06 Gew.% des Katalysators vom Beispiel 1 zugibt. Die Heizung der Kolonne erfolgt durch einen Doppelmantel und durch Schlangen, durch die Öl kreist. Der Doppelmantel ist in 6 unabhängige Zonen eingeteilt, die man auf Temperaturen von 140°C an der Spitze und auf 200 bis 220°C am Fuß der Kolonne hält. Die einzelnen Zonen haben Temperaturen von 160, 175, 185 und 195°C. Die mittlere Verweilzeit in der Kolonne beträgt 10 bis 12 Stunden. Der Restgehalt an Styrol liegt bei etwa 0,35% mit Katalysator und bei etwa 0,65%, wenn der Versuch ohne Katalysator durchgeführt wird.

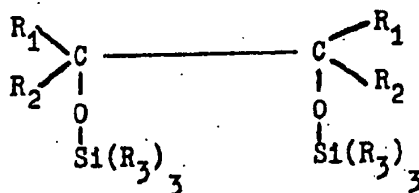
Beispiel 9

Man polymerisiert Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart von 0,08 Gew.% t-Butyl-perbenzoat und 0,1% des Katalysators vom Beispiel 1. Man arbeitet folgendermaßen: Heizen von 50 auf 115°C in 1,25 Stunden, von 115 auf 140°C in 3,25 Stunden und Halten der Temperatur bei 140°C eine weitere Stunde.

Der Restgehalt an Monomerem in dem erhaltenen Polystyrol beträgt 0,75%; bei dem gleichen Versuch ohne den Katalysator des Beispiels 1 jedoch 3,5%.

Beispiele 10 bis 13

Ohne vorzupolymerisieren polymerisiert man Styrol in Masse in 7 Stunden bei 150°C in Gegenwart von 0,3 Gew.% effizientester Katalysatoren folgender Formel:

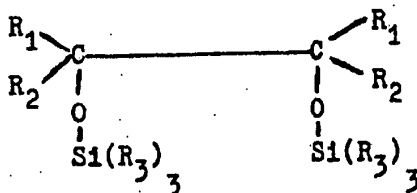


Für die verschiedenen verwendeten Katalysatoren werden sehr unterschiedliche Restgehalte an Monomerem gefunden. Die Ergebnisse sind folgende:

10)	$R_1 = C_6H_5,$	$R_2 = C_6H_5,$	$R_3 = CH_3$	5 %
11)	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	6,5%
12)	$C_{10}H_7$	C_6H_5	CH_3	4,5%
13)	$p-CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	CH_3	1,7%

Beispiel 14

Man löst in 100 Teilen Styrol 0,1 Teile des Katalysators folgender Formel:



in der R_1 CH_3 , R_2 C_6H_5 , R_3 CH_3 sind.

Man spült den Reaktor und heizt ihn dann in 8 Stunden auf $106^\circ C$, bringt dann die Temperatur auf $140^\circ C$ und heizt schließlich um 12° pro Stunde bis auf $230^\circ C$.

Nach einer Stunde bei etwa $152^\circ C$ liegt der Monomergehalt im Polystyrol bei 31%, nach 3 Stunden bei etwa $175^\circ C$ bei 7%, nach 5 Stunden bei etwa $200^\circ C$ bei 2,1% und nach 7,5 Stunden bei etwa $230^\circ C$ bei 0,9%.

Wiederholt man den Versuch ohne Katalysator, sind die Ergeb-

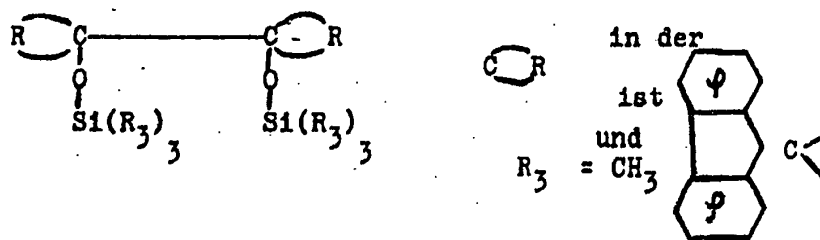
- 12 -

nisse die folgenden:

Nach einer Stunde 30%, nach 3 Stunden 9%, nach 5 Stunden 2,3% und nach 7,5 Stunden 1,8%

Beispiel 15

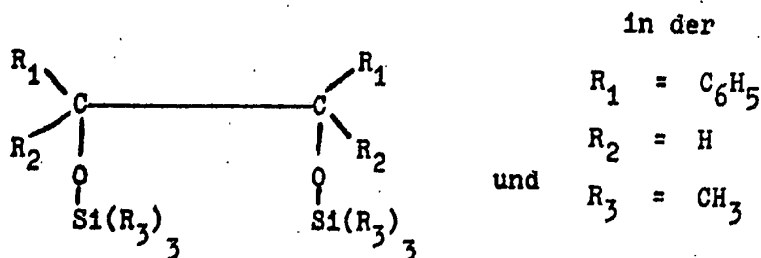
Man wiederholt den Versuch des Beispiels 14, verwendet aber einen anderen Katalysator, der folgender Formel entspricht:



Nach einer Stunde stellt man noch 13,5% Monomeres fest, nach 3 Stunden 5,7%, nach 5 Stunden 1,9% und nach 7,5 Stunden 1,1%.

Beispiel 16

Man wiederholt den Versuch des Beispiels 14, verwendet aber 0,1% eines anderen Katalysators, der folgender Formel entspricht:



Nach einer Stunde (152°C) stellt man noch 32% Monomeres fest, nach 3 Stunden (176°C) 7,2%, nach 5 Stunden (200°C) 1,8% und nach 7,5 Stunden (230°C) 1,3%.

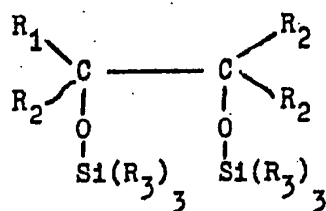
Beispiel 17

Man wiederholt den Versuch des Beispiels 14 mit einem Katalysator, der folgender Formel entspricht:

- 13 -

109853/1752

- 13 -



in der

 $R_1 = C_6H_5$ $R_2 = C_6H_5$ und $R_3 = CH_3$

Nach einer Stunde sind noch 24,6% Monomeres übrig, nach
3 Stunden 5,8%, nach 5 Stunden 1,4% und nach 7,5 Stunden 0,9%

109853/1752

Dipl.-Ing. Dipl.-oec. publ.
DIETRICH LEWINSKY
 PATENTANWALT
 8 Alleen 21 - Göttingen 81
 Telefon 66 17 68

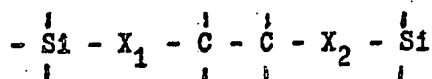
14

25.6.1971
 6629-I/He.

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, F-92 Courbevoie,
 Tour Aquitaine (Frankreich)

Patentansprüche:

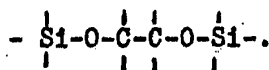
1. Verfahren zur Polymerisation von polymerisierbaren Monomeren auf radikalischem Wege, vorzugsweise von vinylischen Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Hilfe von Katalysatoren polymerisiert werden, die folgende Gruppe enthalten:



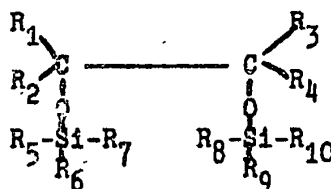
in der X_1 und X_2 zweiwertige metalloide Atome wie Sauerstoff oder Schwefel oder dreiwertige substituierte metalloide Atome wie substituierte Stickstoffatome sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren vinylaromatische Monomere und vorzugsweise Styrol sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgende Gruppe enthält:



4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgender Formel entspricht:



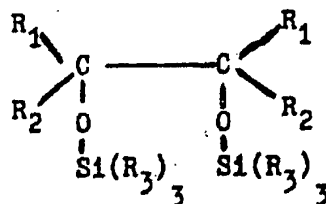
- 2 -

109853/1752

- 7 - 15

in der $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} einwertige organische Reste oder Wasserstoff sind.

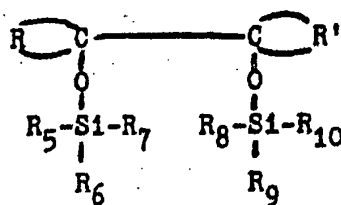
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgender Formel entspricht:



in der R_1, R_2 und R_3 aliphatische, aromatische oder arylaliphatische Gruppen sind.

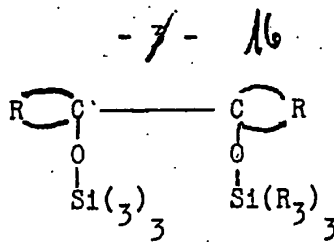
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R_1, R_2 und R_3 folgende Gruppen sein können: $CH_3, C_5H_6, CH_3O-C_6H_4, N \equiv C-C_6H_4, CH_3-C_6H_4, NO_2-C_6H_4, C_{10}H_7, C_6H_5-C_6H_4$ und Wasserstoff.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgender Formel entspricht:



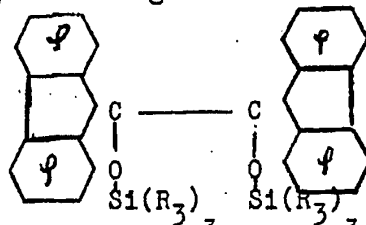
in der R und R' zweiwertige organische Gruppen und R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 und R_{10} einwertige organische Gruppen oder Wasserstoff sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgender Formel entspricht:



in der R eine zweiwertige aromatische, aliphatische oder arylaliphatische Gruppe ist, während R_3 eine einwertige aliphatische, aromatische oder arylaliphatische Gruppe oder Wasserstoff ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgender Formel entspricht:



in der R_3 CH_3 oder C_6H_5 ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Katalysator zwischen 0,01 und 1 vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,4 Gew.%, bezogen auf das Monomere, beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol in Gegenwart anderer Monomere polymerisiert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol in Gegenwart von Acrylnitril polymerisiert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol in Gegenwart eines Polymeren polymerisiert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol in Gegenwart von Polybutadien polymerisiert wird.

- 7 - 17

15. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Kombination mit anderen Katalysatoren verwendet wird, die bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C aktiv sind, wie t-Butyl-peracetat, Benzoylperoxid, Di-t-butyl-peroxid, t-Butyl-perbenzoat, Dicumylperoxid und t-Butyl-perisononat.
16. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei Temperaturen über 140°C, vorzugsweise zwischen 170 und 220°C zu Ende geführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in der Masse erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in wäßriger Suspension erfolgt.

109853/1752

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.